

УДК 621.357.7

*О. Л. СМІРНОВА, В. І. ЮСОВ, В. С. ШИТОВ***ЕЛЕКТРОЛІТИЧНЕ ОСАДЖЕННЯ СРІБНИХ І ЗОЛОТИХ ПОКРИТЬ ІЗ КОМПЛЕКСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ НА ОСНОВІ ОРГАНІЧНИХ ЛІГАНДІВ**

Досліджено кінетику електродних реакцій, що перебігають на сріблі і золоті в кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах. Встановлено, що тіокарбамід утворює з іонами Ag^+ і Au^+ комплекси катіонного типу, лимонна кислота забезпечує стабільність розчинів та сприяє активному розчиненню металів. Іонізація відбувається з дифузійним контролем, а катодне відновлення металів підкорюється законамірностям змішаної кінетики. Показано, що електролітичне осадження перебігає стабільно з високим виходом за струмом і дає якісні покриття. Швидкість осадження можна підвищити за рахунок збільшення вмісту солі металу в розчині та нагріву електроліту.

Ключові слова: комплекс, поляризаційна залежність, перенапряга реакції, лімітуюча стадія, електролітичне осадження

Исследована кинетика электродных реакций, протекающих на серебре и золоте в кислых тиокарбамидно-цитратных электролитах. Установлено, что тиокарбамид образует с ионами Ag^+ и Au^+ комплексы катионного типа, лимонная кислота обеспечивает стабильность растворов и способствует активному растворению металлов. Ионизация происходит с диффузионным контролем, а катодное восстановление металлов подчиняется закономерностям смешанной кинетики. Показано, что электролитическое осаждение протекает стабильно с высоким выходом по току и дает качественные покрытия. Скорость осаждения можно повысить за счет увеличения содержания соли металла в растворе и нагрева электролита.

Ключевые слова: комплекс, поляризацiонная зависимость, перенапряжение реакции, лимитирующая стадия, электролитическое осаждение

The kinetics of electrode reactions that occur on silver and gold in acid thiourea-citrate electrolytes is studied. It was established that in the solution thiocarbamide forms complexes of cationic type with Ag^+ and Au^+ ions. Citric acid provides stability of solutions and promotes active dissolution of metals at the anode. Ionization of silver and gold occurs with diffusion control, and the cathodic reduction of metals obeys the laws of mixed kinetics. The total overpotential of the cathodic reaction is affected by electrochemical, diffusion and chemical (reaction) overpotential. The charge of the complex ions of silver and gold is +1. Therefore, their dissolution at the anode and reduction at the cathode occurs with the maximum possible electrochemical equivalent. It is shown that the electrolytic deposition of metals proceeds stably with a high current yield and gives qualitative coatings. The deposition rate of silver and gold can be increased by increasing the metal salt content in the solution and heating the electrolyte. The anode process at low working current densities proceeds without passivation of the electrodes and without oxidation of organic substances on them. This is of great importance for the qualitative and continuous work of the anodes.

Keywords: complex, polarization dependence, reaction overpotential, limiting stage, electrolytic deposition

Вступ. Розвиток електронної, електротехнічної та ювелірної промисловості, виробництво конкурентоспроможних на світовому ринку виробів пред'являє високі вимоги до якості функціональних та захисно-декоративних покриттів. Виконання цих вимог ставить перед гальванотехнікою важливі задачі по розробці нових ефективних і економічних технологій осадження електролітичних покриттів.

Широке застосування в практиці нанесення покриттів дороговітними металами одержали електролітичні покриття сріблом і золотом. Однак для цього, в основному, використовують комплексні електроліти на основі ціанідних солей [1]. Ці електроліти вкрай токсичні, мають складності в приготуванні та експлуатації, вимагають серйозних заходів по утилізації відпрацьованих розчинів і нейтралізації стічних вод.

За останні роки в гальваностегії запропоновані нові електроліти, а також режими осадження срібних і золотих покриттів [2 – 5]. Особлива увага приділяється більш продуктивним і екологічно безпечним технологічним процесам, підвищенню якості і надійності про-

дукції. На даний час ведеться посилений пошук нових електролітів, які дозволяють вирішити проблеми безпеки, енергетичної ефективності та отримання покриттів, які мають високі технічні характеристики. Таких результатів можна досягти при оптимізації складу розчинів за компонентами, удосконалення технологічних режимів і параметрів електролізу.

Електроліти сріблення і золотіння на основі комплексів з неорганічними лігандами докладно вивчені та розглянуті в численних науково-дослідницьких роботах, статтях і монографіях. Однак електроліти на основі органічних лігандів, на жаль, вивчені недостатньо широко. А між тим дослідження їх властивостей може сприяти розробці нових ефективних і безпечних електролітів, які знайдуть гідне місце у сучасному гальванічному виробництві.

Тому комплексні електроліти на основі органічних лігандів (тіокарбаміду і лимонної кислоти) для одержання покриттів сріблом і золотом є досить перспективними і здатні витіснити на практиці високотоксичні ціанідні електроліти.

Мета роботи. Метою цієї роботи є розробка нових кислих тіокарбамідно-цитратних електролітів сріблення і золотіння, які є нетоксичними і мають технічні показники, близькі до найбільш поширених на практиці ціанідних електролітів. Для досягнення цієї мети поставлені наступні задачі: вивчення кінетики і механізму катодних і анодних реакцій; встановлення впливу технологічних факторів на швидкість процесу та одержання якісних покриттів; обґрунтування складу електролітів, режиму електролізу при осадженні покриттів сріблом і золотом.

Методика проведення експерименту.

Робочі розчини електролітів готували з хімічних реактивів кваліфікації «х.ч.» і «ч.д.а.» на дистильованій воді. До складу електролітів входили наступні компоненти: в якості постачальників іонів металів – нітрат срібла (I) AgNO_3 , хлорне золото (III) AuCl_3 , а також органічні ліганди – тіокарбамід (тіосечовина) $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ і лимонна кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.

Експеримент проводили в термостатованій електрохімічній комірці ЯСЭ-2 з робочим об'ємом 100 мл у діапазоні температур 15 – 60 °С. В якості робочих електродів використовували електроди з поверхнею 1 cm^2 . Матеріали електродів: срібло (марка Ср 999,9), золото (марка Зл 999,9), сталь (марка Ст. 3), мідь (марка ММ), латунь (марка Л 70). Поверхню електродів готували за стандартною методикою. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод (марка Пл 99,9) з робочою поверхнею 2 cm^2 .

Вимірювання потенціалів здійснювали відносно хлорсрібного електрода порівняння марки ЭВЛ-1М1. Всі значення потенціалів перераховували по водневій шкалі. Визначення величини рН розчинів здійснювали за допомогою рН-метра рН-673М. Морфологію отриманих зразків покриттів вивчали за допомогою ефектронного мікроскопу ПМТ-3.

Вольт-амперні характеристики та хронопотенціометричні виміри одержували за допомогою імпульсного потенціостату ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8. Зміни електричного струму або напруги фіксували самописним приладом ЛКД-4. Реєстрований струм при цьому відносили до геометричної поверхні досліджуваного зразка. Нестационарні поляризаційні залежності одержували в широкому діапазоні швидкостей розгортки потенціалу $v_p = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$ В/с.

Вихід за струмом для анодного і катодного процесу визначали гравіметричним методом після поляризації електрода заданою густиною електричного струму за допомогою стабілізованого джерела постійного струму. Вагу зразка (до і після експерименту) вимірювали на електронних вагах марки ВЛП-200г.

Результати та їх обговорення. Відомо, що метали підгрупи міді утворюють досить стійкі комплексні сполуки з тіокарбамідом [6, 7]. Комплексні іони для срібла і золота мають вигляд катіонів із зарядом +1. Найбільш стійкі ці комплекси в кислому середовищі з рН = 1 – 4. Тому для розробки електролітів сріблення і золотіння були обрані розчини тіокарбаміду з лимонною кислотою. Експериментально встановлено, що такі системи є досить стабільними при температурах 18 – 60 °С. Залежно від концентрації ліганду тіокарбамідні комплекси срібла і золота мають різні координаційні числа. Аніонні комплекси срібла з лимонною кислотою мають меншу стійкість у порівнянні з комплексними сполуками з тіокарбамідом [8].

Для дослідження кінетики катодних і анодних реакцій було проведено цикл вольтамперометричних вимірювань із подальшою графоаналітичною обробкою отриманих результатів.

На рисунку 1 наведені анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті на сріблі і золоті в даних розчинах. Концентрація тіокарбаміду і лимонної кислоти взяті в еквівалентному молярному співвідношенні. Масова концентрація солей металів у розчинах однакова – 1 г/дм³ (в перерахунку на метал). Рівноважні потенціали срібного і золотого електродів відповідно мають значення –0,021 В і +0,196 В.

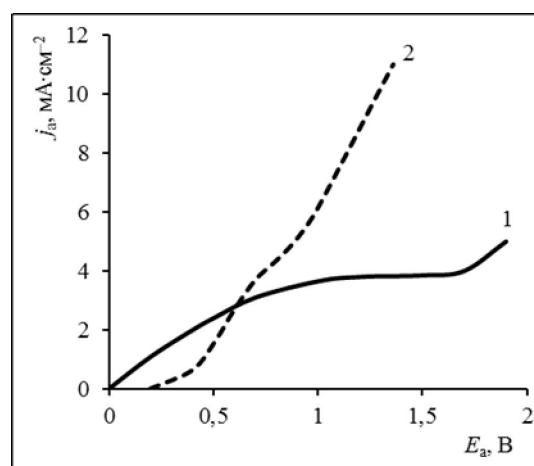


Рис. 1 – Анодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті в розчинах, що містять 0,1 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, при $t = 25$ °С, $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с на електродах: 1 – Ag, 2 – Au.

Анодна поляризація кожного з електродів призводить до зростання густини струму і формування на кривих 1, 2 областей активного розчинення металів. Досягнення максимуму за струмом для перших висхідних гілок поляризаційних кривих характеризує граничну анодну густину струму. Подальше зростання струму після досягнення максимуму відповідає спільному перебіганню декількох електрохімічних реакцій:

анодному розчиненню металів і окисленню органічних речовин, присутніх в складі розчину електроліту.

Для визначення виду контролю анодного розчинення металів відповідні початкові ділянки поляризаційних кривих 1, 2 (рис. 1) були перебудовані у напівлогарифмічних координатах електрохімічної, дифузійної та змішаної кінетики. Найбільша лінійність перенапруги електрохімічної реакції від густини струму для цих залежностей проявляється в координатах змішаної кінетики, що показано на рисунку 2. Це означає, що анодні реакції на сріблі і золоті лімітуються не тільки на стадію іонізації, а також і стадію дифузії, тобто відведенням комплексних іонів металів в об'єм розчину електроліту.

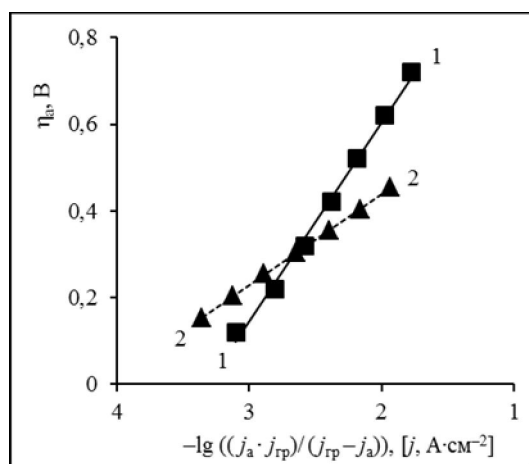


Рис. 2 – Інтерпретація анодних поляризаційних потенціодинамічних залежностей 1, 2 (рис. 1) у напівлогарифмічних координатах змішаної кінетики: 1 – Ag; 2 – Au.

На рисунку 3 показані катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, одержані в кислих токарбамідно-цитратних електролітах на срібному і золотому електродах. Масова концентрація солей металів у розчинах однакова – 5 г/дм³ (у перерахунку на метал). Для забезпечення стійкості комплексів концентрація тіокарбаміду в розчинах збільшена пропорційно збільшенню концентрації металів.

Рівноважні потенціали, що реєструються на срібному і золотому електродах, відповідно складають 0,02 В і 0,34 В.

Катодна поляризація срібного і золотого електродів характеризується зростанням густини електричного струму до досягнення швидкісних максимумів (граничних густин струму). При цьому перебігає одна реакція – розряд комплексних катіонів металів. Потім формується ділянка граничного струму. Подальший зсув катодного потенціалу призводить до сумісного перебігання двох реакцій – осадження металів на граничному струмі та виділення газоподібного водню.

Обробка поляризаційних кривих 1, 2 (рис. 3) в напівлогарифмічних координатах показала, що при катодному відновленні срібла і золота найбільша лінійність залежності проявляється в координатах змішаної кінетики (рис. 4). Це означає, що електродна реакція лімітується як стадією дифузії, так і стадією переносу заряду. При цьому не виключається і внесок в сумарну перенапругу перенапруги хімічної стадії дисоціації комплексних катіонів металів.

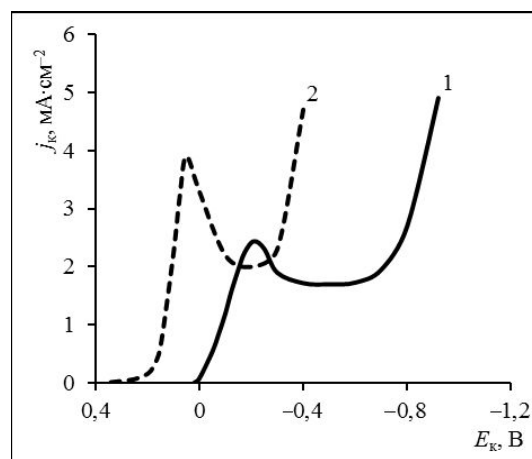


Рис. 3 – Катодні поляризаційні потенціодинамічні залежності, зняті в розчинах, що містять 0,5 М CS(NH₂)₂, 0,1 М С₆Н₈О₇, при $t = 25$ °С, $v_p = 1 \cdot 10^{-2}$ В/с на електродах: 1 – Ag, 2 – Au.

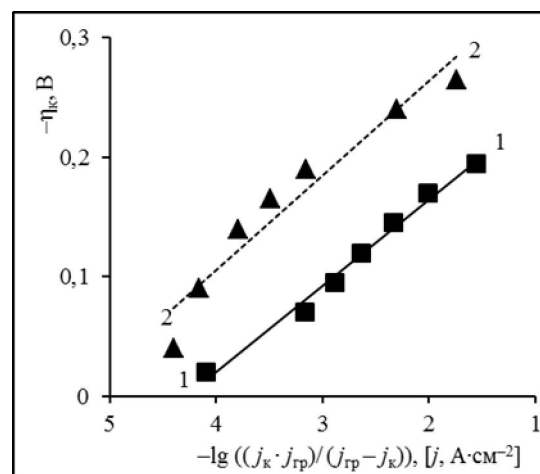


Рис. 4 – Інтерпретація катодних поляризаційних потенціодинамічних залежностей 1, 2 (рис. 3) у напівлогарифмічних координатах змішаної кінетики: 1 – Ag; 2 – Au.

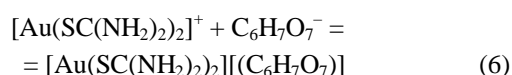
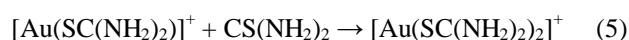
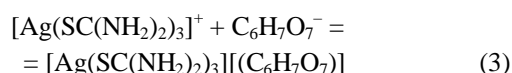
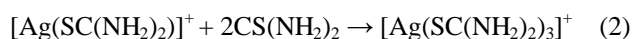
Екстраполяцією початкових ділянок залежностей 1, 2 (рис. 1 та рис. 3) у координатах електрохімічної кінетики визначено коефіцієнти a і b для реакцій на сріблі і золоті. Також визначені густини струму обміну j_0 , число електронів z , що беруть участь у реакції, коефіцієнт переносу заряду α . Кінетичні характеристики реакцій і розраховані константи нестійкості комплексних іонів металів K_{II} наведені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Кінетичні характеристики електрохімічних реакцій на срібному і золотому електродах та розраховані константи нестійкості комплексів срібла і золота з тіокарбамідом у кислих тіокарбамідно-цитратних електролітах

Метал	a , В	b , В	j_0 , А·см ⁻²	α	z	K_n
Анодна реакція (іонізація металів)						
Ag	1,36	0,38	$3,0 \cdot 10^{-3,6}$	0,15	1	$2,1 \cdot 10^{-15,06}$
Au	1,00	0,25	$1,5 \cdot 10^{-4,0}$	0,24	1	$4,0 \cdot 10^{-25,15}$
Катодна реакція (розряд комплексних іонів металів)						
Ag	-0,47	-0,12	$1,1 \cdot 10^{-4,1}$	0,51	1	$5,4 \cdot 10^{-13,39}$
Au	-0,50	-0,10	$3,2 \cdot 10^{-5,0}$	0,59	1	$2,0 \cdot 10^{-22,5}$

Порівняння рівноважних потенціалів срібла і золота в розчинах із різними концентраціями компонентів показало, що значення цих потенціалів у більшій мірі залежать від концентрації іонів металів і тіокарбаміду, і в значно меншій мірі залежать від концентрації лимонної кислоти. Концентрація тіокарбаміду, як основного ліганду, впливає на перенапругу і на швидкість реакцій. Роль лимонної кислоти проявляється, перш за все, в кислому рН розчинів, що важливо для їх стабільності. В анодному процесі лимонна кислота забезпечує рівномірне розчинення срібла і золота і перешкоджає їх сольовій пасивації [9].

Розраховані порядки хімічних реакцій за реагентом (тіокарбамідом) для процесів іонізації та розряду іонів срібла і золота є близькими до 1. Тому припускається, що анодне розчинення металів перебігає за наступним механізмом, для срібла за реакціями (1 – 3), для золота за реакціями (4 – 6):



Початковими стадіями анодного процесу є іонізація металів і взаємодія їх однозарядних іонів з одною молекулою тіокарбаміду з утворенням комплексних катіонів. Потім в об'ємі електроліту відбувається приєднання ще одної або двох молекул тіокарбаміду зі збільшенням в комплексах їх координаційного числа. Далі комплексні катіони взаємодіють з аніонами лимонної кислоти з утворенням у розчині електроліту добре розчинних сполук.

Катодне відновлення срібла і золота відбувається за механізмом в послідовності, що є зворотною анодному процесу (реакції 1 – 6). Попередньої стадією є стадія дисоціації комплексних сполук, а потім слідує розряд іонів $[\text{Ag}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^+$ і $[\text{Au}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)]^+$ з приєднанням електрону і кристалізацією катодного осаду.

Також у роботі вивчено вплив на швидкість електродних реакцій концентрації солей металів у розчині, температури і перемішування. Встановлено, що на реакцію анодного розчинення срібла значно впливають температура і перемішування електроліту [10]. Це вказує на дифузійний контроль процесу. На анодне розчинення золота практично не впливає швидкість розгортки потенціалу, що вказує на контроль хімічної та електрохімічної стадії процесу.

Для швидкості катодного відновлення срібла і золота більш суттєвим є вміст солі металу та температура розчину. Перемішування електроліту при осадженні золотих покриттів не має суттєвого впливу, що вказує на гальмування катодної реакції на етапі хімічної та електрохімічної стадії. Таку різницю в кінетиці катодного відновлення металів можна пояснити більшою стійкістю тіокарбамідних комплексів золота в порівнянні з аналогічними комплексами срібла.

На рисунку 5 представлені катодні хронопотенціограми, зняті в кислому тіокарбамідно-цитратному електроліті сріблення при заданих густинах струму. При поляризації електрода постійним струмом відзначається зсув його потенціалу від рівноважного значення в електронегативну область потенціалів.

У перші 100 с величина потенціалу стабілізується, а потім, протягом всього часу електролізу, залишається постійною. Чим більше струм поляризації, тим більш негативний потенціал катода, тим більше часу витрачається на його стабілізацію. Осадження срібла в гальваностатичному режимі характеризується стабільністю процесу та максимальним виходом за струмом (до 100 %). З наближенням робочої густини струму до граничної густини, вихід за струмом знижується до 88 %. Встановлено, що з даного електроліту в стаціонарному режимі можливе отримання якісних срібних осадів на сріблі, міді та їх сплавах.

Катодне осадження золота в гальваностатичному режимі показано на рисунку 6.

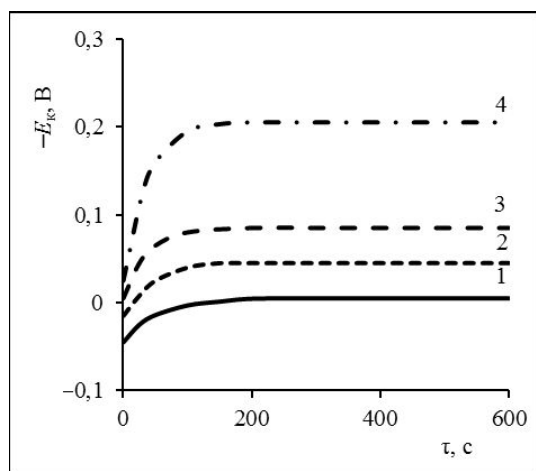


Рис. 5 – Катодні хронопотенціограми, зняті на срібному електроді в розчині, що містить 0,25 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Ag (у перерахунку на метал), $t = 25$ °С, при густинах струму: 1 – 0,5 мА/см²; 2 – 0,75 мА/см²; 3 – 1,0 мА/см²; 4 – 1,5 мА/см².

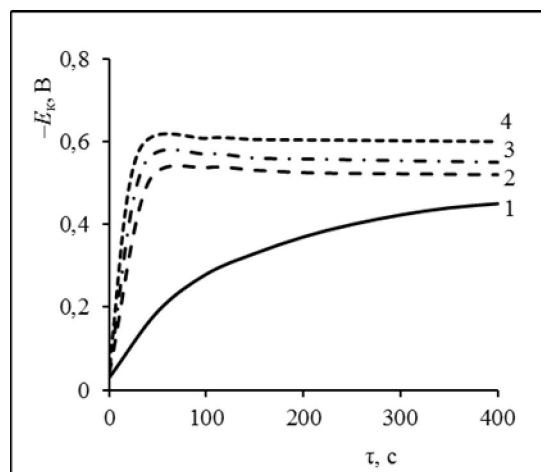
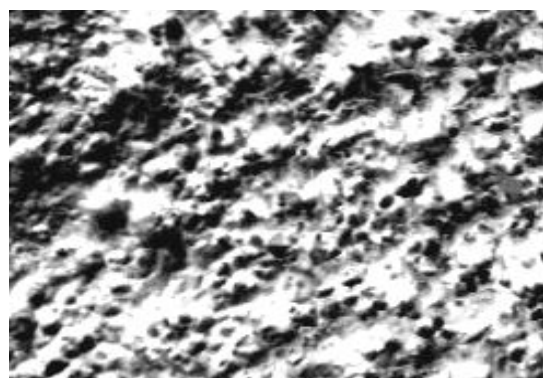


Рис. 6 – Катодні хронопотенціограми, зняті на золотому електроді в розчині, що містить 0,5 М $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0,1 М $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 5 г/дм³ Au (у перерахунку на метал), $t = 25$ °С, при густинах струму: 1 – 0,65 мА/см²; 2 – 0,95 мА/см²; 3 – 1,15 мА/см²; 4 – 1,45 мА/см².

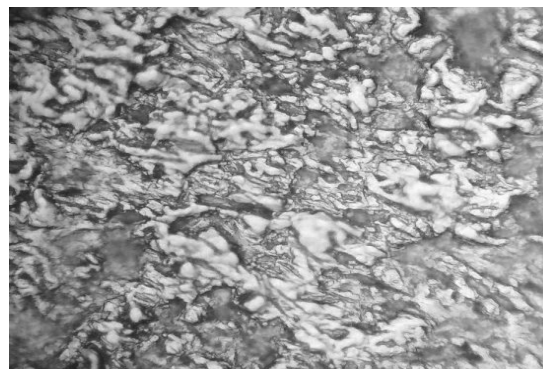
Чим вище заданий електричний струм, тим більше відхилення потенціалу відновлення золота від рівноважного потенціалу в бік електронегативних значень, тим менше період стабілізації потенціалу. Через початкові 50 с потенціал осадження золота стабілізується і підтримується постійним на протязі всього часу електролізу.

Підвищення температури розчину електроліту до 50 – 60 °С дозволяє значно підвищити робочу густину струму (в 2 – 3 рази). Катодний вихід за струмом при цьому близький до 100 %, але при занадто високих густинах струму він може зменшуватися.

В роботі експериментально одержані покриття сріблом на міді та її сплавах, а також покриття золотом на сріблі. Для усунення контактного виділення металів на основах із більш електронегативним потенціалом деталі завантажувалися в електроліт під струмом. Ударний струм, як відомий технологічний захід, не застосовувався. На рисунку 7 (а, б) показані результати мікроскопічного аналізу одержаних електролітичних покриттів. З рисунку видно, що вони мають рівномірну дрібнокристалічну структуру. Отримані осадки срібла і золота є щільними, мають гарний вид та високу адгезію до основи, що підтверджено відповідними способами перевірки якості покриттів.



а



б

Рис. 7 – Морфологія покриттів, одержаних із кислих тіокарбамідно-цитратних електролітів: а – покриття сріблом, основа – мідь; б – покриття золотом, основа – срібло.

При проведенні процесів сріблення і золотіння використовували розчинні (срібні і золоті) аноди. Анодний процес на них перебігає стабільно, без утворення пасивної плівки, з високим виходом за струмом 95 – 99 %. Застосування нерозчинних анодів є недоцільним, тому що в цьому разі на анодах буде відбуватися окислення тіокарбаміду і цитрат-іонів, а це погіршує склад розчинів і роботу електролітів. Встановлено, що кислі тіокарбамідно-цитратні електроліти мають високу розсіювальну здатність, тому їх можна використовувати для деталей складного профілю.

Висновки.

Тіокарбамідно-цитратні розчини з $\text{pH} = 1 - 4$ є цілком придатними для створення на їх основі нових, доступних, ефективних і екологічно безпечних електролітів сріблення і золотіння.

Для приготування цих електролітів використовуються прості солі металів. Однак за рахунок їх розчинення в розчині тіокарбаміду утворюються достатньо стійкі комплексні сполуки катіонного типу. Лимонна кислота сприяє стабільності розчинів.

Активне розчинення металів зумовлено сумісною присутністю тіокарбаміду і лимонної кислоти в розчині електроліту. Анодний процес при невеликих густинах струму перебігає без пасивації електродів та без окислення на них органічних речовин. Це має велике значення для якісної і тривалої роботи анодів.

Кінетика електродних реакцій на сріблі і золоті в даних електролітах підкорюється закономірностям змішаної кінетики. Але для анодного процесу більш характерним є дифузійний контроль, а для катодного процесу – змішаний контроль із гальмуванням процесу на стадії попередньої хімічної реакції, тобто дисоціації комплексів металів.

Заряд комплексних катіонів срібла і золота у вказаних розчинах дорівнює +1. Тому розчинення на аноді та відновлення на катоді відбувається з максимальним електрохімічним еквівалентом. Це сприяє підвищенню енергоефективності процесу електролізу.

Швидкість катодної реакції можна підвищити за рахунок збільшення вмісту металу в електроліті та за рахунок нагріву розчину до $t = 40 - 50$ °C.

Таким чином, запропоновані кислі тіокарбамідно-цитратні електроліти можуть бути важливим альтернативним рішенням із питання заміни токсичних ціанідних електролітів сріблення і золотіння на менш ефективні, але більш екологічні електроліти.

Список літератури

1. Пури́н Б. А. Комплексные электролиты в гальванотехнике / Б. А. Пури́н, В. А. Цера, Э. А. Озола. – Рига: Лиесма, 1978. – 264 с.
2. Берсирова О. Л. Электроосаждение серебра: монография / О. Л. Берсирова, С. В. Бык, В. С. Кублановский. – К.: МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013. – 168 с.
3. Пат. 2536127 С2 Российская Федерация, МПК С 25 D 3/46. Кислый электролит для серебрения / Терешкин В. А., Григорьева Л. Н., Фантгоф Ж. Н.; заявитель и патентообладатель ООО «Санкт-Петербургский Центр «Элма» (Электроникс Менеджмент)» – № 2010108653/02; заявл. 09.03.10; опубл. 20.12.14, Бюл. № 35.
4. А. с. 679649 СССР, МПК С 25 D 3/46. Электролит серебрения / Т. Н. Ивонина, Р. А. Игнатъев, А. А. Михайлова, А. В. Глущенко (СССР). – № 2587543/02; заявл. 03.03.78; опубл. 15.08.79, Бюл. № 30.
5. Пат. 31325 Україна, МПК С 25 D 3/00. Электроліт золотіння / Смірнова О. Л., Ніконов А. Ю., Байрачний Б. І.; заявник і патенто-власник НТУ «ХПІ»; – заявл. 12.06.07; опубл. 10.04.08, Бюл. № 7.
6. Пятницкий И. В. Аналитическая химия серебра / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1975. – 264 с.
7. Бусев А. И. Аналитическая химия золота / А. И. Бусев, В. М. Иванов. – М.: Наука, 1973. – 274 с.
8. Смирнова О. Л. Анодное поведение металлов подгруппы меди в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О. Л. Смирнова, Ю. Л. Кутенко, Е. С. Лазаренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 40. – С. 155 – 161.
9. Зоти Т. Электродные процессы на металлах подгруппы меди в растворах на основе органических лигандов / Т. Зоти, О. Л. Матрунчик, О. Л. Смирнова // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: збірник наукових праць. – Х.: НТУ «ХПІ», 2015. – С. 198 – 199.
10. Смирнова О. Л. Анодные процессы на серебряном электроде в кислых тиокарбамидно-цитратных растворах / О. Л. Смирнова, М. А. Беляк // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – С. 96 – 101.

References (transliterated)

1. Purine B. A., Cera V. A., Ozola E. A. *Complexniye electrolity v galvanotekhnike* [Complex electrolytes in electroplating]. Riga, Li-esma Publ, 1978, 264 p.
2. Bersirova O. L., Byk S. V., Kublanovskij V. S. *Jelektroosazhdenie serebra* [Electroplating of silver]: monografija. Kiev, MIC MEDINFORM, 2013, 168 p.
3. Patent RU 2536127 S2, MPK C 25 D 3/46 / (RU). *Kislyj jelektrolit dlja serebrenija*.
4. A. S. 679649 SSSR, MPK S 25 D 3/46 / *Jelektrolit serebrenija*.
5. Patent UA № 31325, MPK S 25 D 3/00 / (UA). *Elektrolit zolotinnja*.
6. Pytnitsky I. V., Suhan V. V. *Analiticheskaya khimiya serebra* [Analytical chemistry of silver]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 264 p.
7. Busev A. I., Ivanov V. M. *Analiticheskaja himija zolota* [Analytical chemistry of gold]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 274 p.
8. Smirnova O. L., Kutenko Ju. L., Lazarenko E. S. *Anodnoe povedenie metallov podgruppy medi v kislyh tiokarbamidno-citratnyh rastvorah* [Anodic behavior of subgroup copper metals in acid thiourea-citrate solutions]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2013, No 40, pp. 155 – 161.
9. Zoti T., Matrunchik O. L., Smirnova O. L. *Jelektrodnye processy na metallah podgruppy medi v rastvorah na osnove organicheskikh ligandov* [Electrode processes on metals of the copper subgroup in solutions based on organic ligands]. Suchasni problemy elektrohimii: osvita, nauka, vyrobnyctvo: zbirnyk naukovykh prac'. Kharkov, NTU "KhPI", 2015, pp. 198 – 199.
10. Smirnova O. L., Beljak M. A. *Anodnye processy na serebrjanom jelektrode v kislyh tiokarbamidno-citratnyh rastvorah* [Anodic processes on a silver electrode in acidic thiourea-citrate solutions]. Visnyk NTU "KhPI" [Bulletin of the National Technical University "KhPI"]. Kharkov, NTU "KhPI" Publ., 2016, No 35 (1207), pp. 96 – 101.

Надійшла (received) 03.12.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Електролітичне осадження срібних і золотих покриттів із комплексних електролітів на основі органічних лігандів / О. Л. Смірнова, В. І. Юсов, В. С. Шитов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 72 – 78. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Электролитическое осаждение серебряных и золотых покрытий из комплексных электролитов на основе органических лигандов / О. Л. Смирнова, В. И. Юсов, В. С. Шитов // Вісник НТУ «ХПІ». – Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2017. – № 49 (1270). – С. 72 – 78. – Библиогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Electrolytic deposition of silver and gold coatings from complex electrolytes based on organic ligands / O. L. Smirnova, V. I. Yusov, V. S. Shitov // Bulletin of NTU “KhPI”. – Series: Chemistry, Chemical Engineering and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No 49 (1270). – P. 72 – 78. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Смірнова Ольга Леонідівна – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технічної електрохімії; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com

Смирнова Ольга Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», доцент кафедры технической электрохимии; тел.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com

Smirnova Olga Leonidovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D), Docent, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Associate Professor at the Department of Technical Electrochemistry; tel.: (066) 48-93-775; e-mail: oleleo1970@gmail.com

Юсов Володимир Ігоревич – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (099) 640-53-66; e-mail: yusovvova@mail.ru

Юсов Владимир Игоревич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (099) 640-53-66; e-mail: yusovvova@mail.ru

Yusov Vladimir Igorevich – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, student, tel.: (099) 640-53-66; e-mail: yusovvova@mail.ru

Шитов Віталій Сергійович – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», студент; тел.: (063) 64-55-253; e-mail: vitalik.shitov.15@gmail.com

Шитов Виталий Сергеевич – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», студент; тел.: (063) 64-55-253; e-mail: vitalik.shitov.15@gmail.com

Shitov Vitaliy Sergeevich – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, student, tel.: (063) 64-55-253; e-mail: vitalik.shitov.15@gmail.com